

УДК 536.42

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОТРУБЧАТЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ СИСТЕМЫ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4-Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

© 2005 г. Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов, Л. Н. Пивоварова,
Ю. В. Полеготченкова, В. Ф. Повинич, В. В. Гусаров

Институт химии силикатов Российской академии наук, С-Петербург

Поступила в редакцию 01.12.2004 г.

В гидротермальных условиях при температурах 250–450°C и давлениях 30–100 МПа синтезированы нанотрубчатые гидросиликаты ряда $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 - Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ с соотношением $MgO : NiO = 1 : 2$ и $2 : 1$, имеющие структуру хризотила. Показано, что характер и интенсивность процесса образования трубок полученных гидросиликатов, их размер и морфология определяются исходными компонентами, химическим составом реакционной среды и параметрами гидротермального синтеза. Установлено, что при замещении магния никелем для образования нанотрубок соответствующего состава требуются повышение температуры, увеличение продолжительности гидротермальной обработки и концентрации NaOH в реакционной среде.

ВВЕДЕНИЕ

Открытие углеродных нанотрубок, обладающих уникальными электронными, механическими и химическими свойствами и, в силу этого, представляющих большой интерес для различных областей техники [1–3], стимулировало исследование по синтезу неорганических нанотрубок, так как способностью сворачиваться в замкнутые кластеры и нанотрубки, обладают не только углеродные, но и неорганические, прежде всего имеющие слоистую структуру.

В связи с этим представляет интерес изучение механизма образования нанотрубок и разработка физико-химических основ их получения, в частности, нанотрубок на основе соединений переменного состава $(Mg, Fe, Co, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$, имеющих структуру хризотила.

Следует отметить, что большинство работ по синтезу гидросиликатов со структурой хризотила было направлено на получение длинно-волокнистого хризотилового асбеста [4–7], а также на разработку технологии его модифицирования и получение армированных им композиционных материалов с пониженной канцерогенностью [8–11].

Целью данной работы является определение условий образования нанотрубок на основе соединений переменного состава $(Mg, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ и изучение влияния состава нанотрубок на их микроструктуру и свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основываясь на ранее установленных данных по влиянию химического, фазового и дисперсно-

го состава исходных соединений, химического состава реакционной среды и параметров гидротермального синтеза на процесс формирования нанотрубок гидросиликата магния [12], в настоящем исследовании синтез осуществили из компонентов, взятых в соотношении, обеспечивающем следующее мольное отношение оксидов: $NiO : SiO_2$ и $(NiO + MgO) : SiO_2 = 3 : 2$. В качестве исходных компонентов использовали смеси оксидов и гидроксидов магния, никеля и кремния, а также силикаты магния и никеля. Смеси готовили в расчете на стехиометрию никелевого гидросиликата $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, а также $(Mg, Ni)_3Si_2O_5(OH)_4$ с соотношением $Mg : Ni = 1 : 2$ и $2 : 1$. Исходные соединения подвергали гидротермальной обработке в дистиллированной воде и водных растворах NaOH с концентрацией от 0.5 до 3 мас. % при температуре от 200 до 500°C с шагом 50°C, давлении 30, 70, 100 МПа и продолжительности от 15 мин до 3 сут. Исходные смеси, представляющие собой суспензии с соотношением твердого к жидкому (Т : Ж), равным 1 : 50–1 : 100, подвергались гидротермальной обработке по стандартной методике [13]. Продукты гидротермальной обработки отмывали от щелочных компонентов, высушивали и подвергали химическому, рентгенофазовому (ДРОН-3, CuK_{α} -излучение), дифференциальному термическому и термогравиметрическому (дериватограф системы F. & J. Paulic, L. Erdey) анализам.

Показатели преломления определяли иммерсионным методом на микроскопе МИН-8. Форму и размеры нанотрубок определялись электронно-микроскопическим методом (микроскоп ЭМ-125 с $U_{уск} = 75$ кВ). ИК-спектры образцов снимали на

Таблица 1. Содержание нанотрубок в продуктах суточной гидротермальной обработки различных исходных компонентов в растворе NaOH (1.5 мас. %) при давлении 70 МПа и температуре 350 и 400°C

Синтезируемое вещество	Исходная смесь	Содержание нанотрубок, %	
		350°C	400°C
Нанотрубки $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{NiO} + \text{SiO}_2$	≈30	50
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2$	35–40	55–60
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	≈30	40
Нанотрубки $(\text{Mg},\text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{NiSiO}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	80–90	100
	$\text{MgSiO}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	40–45	80–85
	$\text{MgSiO}_3 + \text{NiSiO}_3$	30–40	60–70
	$\text{NiSiO}_3 + \text{MgO}$	95–100	100

Specord 75YR (образцы готовили совместным прессованием с KBr).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов получены нанотрубчатый никелевый гидросиликат $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и магниевые гидросиликаты с соотношениями $\text{MgO} : \text{NiO}$, соответствующими исходным (1 : 2 и 2 : 1).

Исследование процесса образования Ni- и Mg-Ni-гидросиликатов показывает, что его характер и интенсивность в значительной степени определяются типом выбранных реагентов. Наиболее реакционноспособной для получения нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ является смесь $\text{NiSiO}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$, а для

нанотрубок $(\text{Mg}, \text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – смесь $\text{NiSiO}_3 + \text{MgO}$ (табл. 1).

Морфология и размер нанотрубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, синтезированных из разных прекурсоров, также различны. Из смесей на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ или NiO с силикагелем образуются преимущественно нанотрубки в виде “цилиндр в цилиндре” и “муфта” длиной до 5 мкм (чаще 1 мкм) с наружным диаметром 20–50 нм. Помимо нанотрубок в продуктах синтеза на основе этих смесей всегда присутствует большое количество пластинчатого гидросиликата никеля $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (рис. 1а). Из смесей на основе $\text{NiSiO}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ короткие нанотрубки $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (длиной до 100 нм) образуются только при относительно низких температурах 250–300°C или при кратковременном (1–4 ч) синтезе при более высоких температурах. В экспериментах при температуре 350–400°C и продолжительности синтеза более 8 ч из указанных смесей формируются структурно-однородные длинные (до 100 мкм) тонкие трубки гидросиликата $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с наружным диаметром 15–20 нм (рис. 1б).

Нанотрубки Mg-Ni-гидросиликатов (рис. 2а) заметно отличаются от трубок $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Они характеризуются большими размерами, причем их длина и наружный диаметр закономерно увеличиваются с повышением степени замещения никеля магнием. По своим размерам трубки $(\text{Mg}_2\text{Ni})\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $(\text{MgNi}_2)\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ближе к трубкам $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (рис. 2б), чем к $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Помимо типа прекурсора на процесс образования нанотрубок влияют характер реакционной среды и параметры гидротермального синтеза (табл. 2). В дистиллированной воде кристаллизация нанотрубчатых Mg-Ni и, особенно, Ni-гидросиликатов требует продолжительных обработок

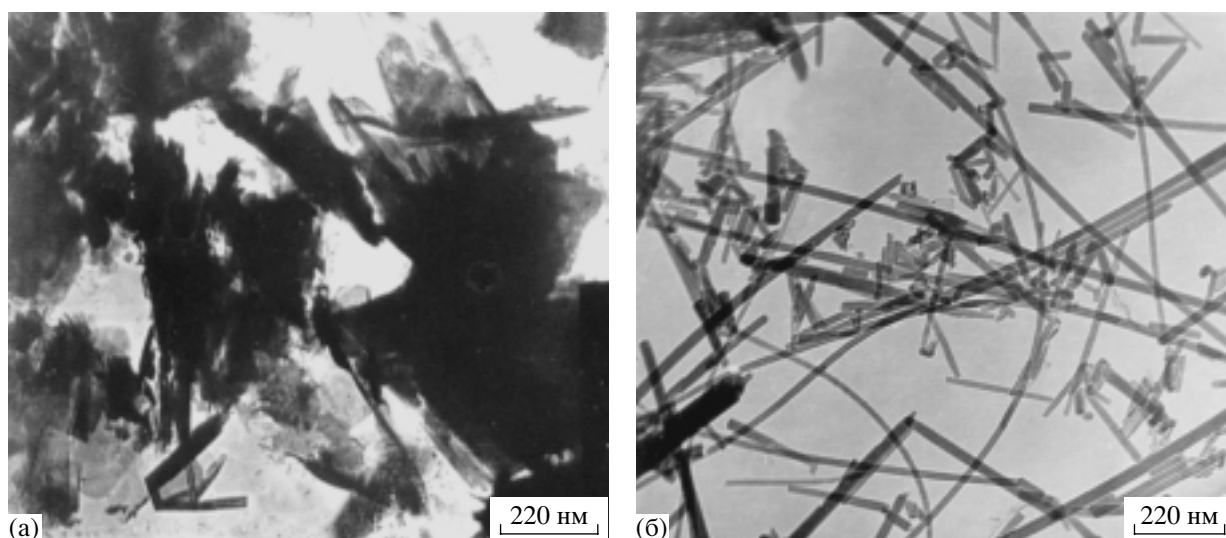


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, синтезированных гидротермальной обработкой смеси $\text{NiO} + \text{SiO}_2$ (а), $\text{NiSiO}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ (б).

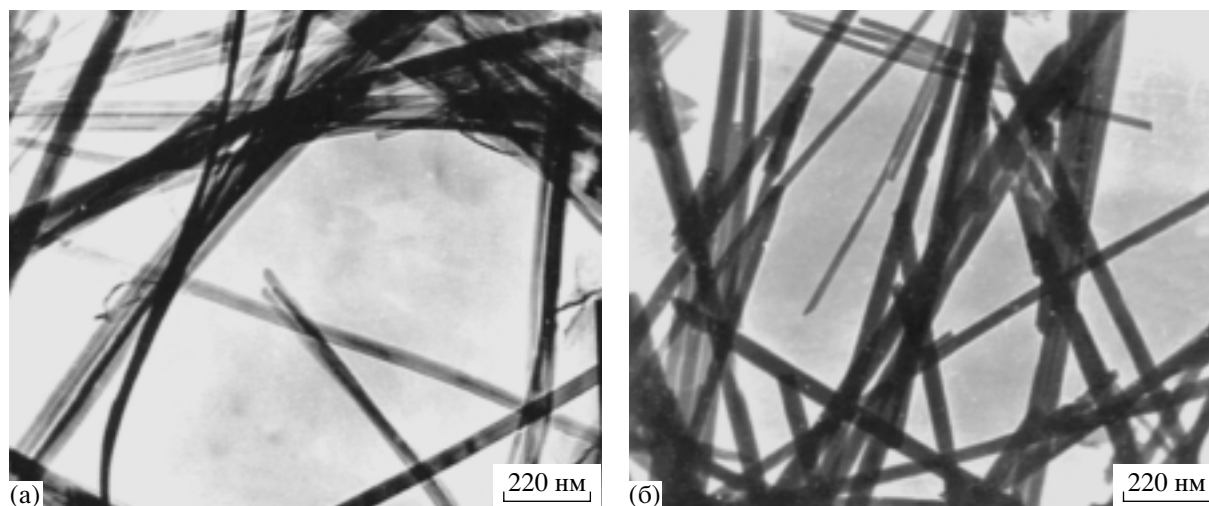


Рис. 2. Электронные микрофотографии нанотрубок $\text{Ni}_2\text{Mg Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (а); $\text{Mg}_3 \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (б).

(до 7–10 сут) исходных смесей при $350\text{--}400^\circ\text{C}$, при менее длительных процессах в продуктах наблюдаются только пластинчатые формы гидросиликатов. Введение в реакционную среду минерализаторов в виде NaCl , Na_2CO_3 и, особенно, NaOH приводит к более быстрому (в течение нескольких часов) формированию нанотрубок Ni- и, особенно, Mg-Ni-гидросиликатов, при тех же значениях температуры и давления.

В щелочных средах температурный интервал образования $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ составляет $250\text{--}450^\circ\text{C}$, а $(\text{Mg}, \text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – $200\text{--}450^\circ\text{C}$. Обнаружено, что уже частичное замещение никеля магнием в исходных смесях приводит к понижению температуры образования гидросиликатов (как пластинчатой, так и трубчатой морфологии) и повышению их скорости образования при тех же или даже меньших значениях концентрации NaOH в реакционной среде (табл. 2). Наиболее заметно характер процессов фазообразования в изученных системах различается при относительно низких значениях температуры гидротермальной обработки ($200\text{--}250^\circ\text{C}$, $p = 30\text{--}100$ МПа). При этих условиях в смеси $\text{NiSiO}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ в щелочной среде сначала образуется слоистый гидросиликат никеля – Ni-монтмориллонит $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который затем преобразуется в пластинчатый $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и после этого в трубчатый гидросиликат $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (табл. 2). Из смесей $\text{NiSiO}_3 + \text{MgO}$ в щелочной среде пластинчатые Ni-Mg-гидросиликаты образуются уже при 200°C , а при 250°C идет их интенсивная трансформация в трубчатые формы. Повышение температуры гидротермальной обработки до 400°C увеличивает скорость образования нанотрубок, приводя к значительному преобладанию их содержания по сравнению с пластинчатыми формами в продуктах обработки смесей $\text{NiSiO}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ в течение

8 ч, а смесей $\text{NiSiO}_3 + \text{MgO}$ – в течение 4 ч. При более высоких температурах гидротермальной обработки (450°C) в зависимости от состава исходных смесей начинается активное образование Ni-талька или (Ni,Mg)-оливина. При 500°C образуется только Ni-тальк и (Ni,Mg)-оливин (см. табл. 2).

Таким образом, с точки зрения получения однофазного нанотубулярного Ni-гидросиликата при гидротермальном синтезе целесообразно использовать смесь $\text{NiSiO}_3 + \text{Ni}(\text{OH})_2$ с соотношением $\text{NiO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2$, а синтез проводить при следующих условиях: температура гидротермальной обработки 400°C , давление $70\text{--}100$ МПа, продолжительность 1 сут, концентрация NaOH в реакционной среде $1.5\text{--}2$ мас. %. Для получения Mg-Ni-гидросиликатов целесообразно использовать смеси $\text{NiSiO}_3 + \text{MgO}$ с соотношением $(\text{NiO} + \text{MgO}) : \text{SiO}_2 = 3 : 2$, а синтез проводить при следующих условиях: температура $350\text{--}400^\circ\text{C}$, давление $70\text{--}100$ МПа, продолжительность 15 ч, концентрация NaOH в гидротермальном растворе $1\text{--}1.5$ мас. %.

Химический состав синтезированных нанотрубок и их характеристики даны в табл. 3 и 4.

Данные табл. 4 показывают, что с увеличением содержания никеля в нанотрубках уменьшаются их длина и диаметр при тех же режимах гидротермального синтеза. Замена в синтезированных нанотрубках иона Mg^{2+} на ион Ni^{2+} мало влияет на параметры элементарной ячейки (рис. 3). По-видимому, это объясняется близостью значений ионных радиусов Mg^{2+} и Ni^{2+} в шестикординированном состоянии ($R_{\text{Mg}^{2+}}(\text{VI}) = 0.86 \text{ \AA}$, $R_{\text{Ni}^{2+}}(\text{VI}) = 0.84 \text{ \AA}$) [14]. Вместе с тем при замене в нанотрубках магния на никель заметно увеличиваются показатели преломления и повышается температура разложения (табл. 4).

Таблица 2. Условия и результаты гидротермальной обработки исходных смесей (давление 70 МПа)

Исходная смесь	Условия обработки			Продукт гидротермальной обработки
	t, °C	τ, ч	C _{NaOH} , мас. %	
NiSiO ₃ + Ni(OH) ₂	200–250	24–72	0	Рентгеноаморфная гелеподобная масса
	300	24–72	0	Ni(OH) ₂ , SiO ₂ · nH ₂ O, пластинчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (мало)
	350	24–48	0	Ni(OH) ₂ , пластинчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	400	24	0	Пластинчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , следы Ni(OH) ₂
	200	24–72	2–3.5	Ni(OH) ₂ , Ni ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O
	250	24–72	2–3.5	Ni(OH) ₂ , пластинчатый и трубчатый (мало) Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Ni ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · nH ₂ O
	300	24	1.5–2.5	Ni(OH) ₂ , пластинчатый и трубчатый (меньше) Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	350	2	1.5–2.5	Ni(OH) ₂ , пластинчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	350	4	1.5–2.5	Ni(OH) ₂ , пластинчатый и трубчатый (мало) Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	350	6–8	1.5–2.5	Ni(OH) ₂ , пластинчатый и трубчатый (меньше) Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	350	12–15	1.5–2.5	Ni(OH) ₂ (следы), трубчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ и пластинчатый (меньше) Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	350	24	1.5–2.5	Ni(OH) ₂ (следы) трубчатый (значительно больше) и пластинчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	400	1	2–2.5	Ni(OH) ₂ , пластинчатый и трубчатый (мало) Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	400	2	2–2.5	Ni(OH) ₂ , пластинчатый (значительно больше) и трубчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	400	4	1.5–2	Ni(OH) ₂ (мало), трубчатый (больше) и пластинчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	400	8–12	1.5–2	Трубчатый (значительно больше) и пластинчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	400	24	1.5–2	Трубчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	450	12–24	1–1.5	Трубчатый Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Ni-тальк
	500	4–12	1–1.5	NiO, Ni-тальк
	NiSiO ₃ + MgO	200	24–72	0
250–300		24–72	0	(Ni, Mg)-тальк, Ni(OH) ₂ , пластинчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
350–400		12–24	0	Пластинчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Ni(OH) ₂ или Mg(OH) ₂ (следы)
200		24–72	1.5–2.5	Ni(OH) ₂ , пластинчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
250		24–72	1.5–2.5	Ni(OH) ₂ , пластинчатый (значительно больше) и трубчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
300		24	1–2.5	Ni(OH) ₂ или Mg(OH) ₂ , пластинчатый и трубчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
350		4	1–2	Ni(OH) ₂ , пластинчатый (значительно больше) и трубчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
350		6–8	1–2	Пластинчатый и трубчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Ni(OH) ₂ (следы)
350		12–15	1–2	Ni(OH) ₂ (следы), трубчатый (значительно больше) и пластинчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
350		24	1–2	Трубчатый (90–95%) и пластинчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Ni(OH) ₂ (следы)
400		0.5	1.5–2	Ni(OH) ₂ /Mg(OH) ₂ , пластинчатый и трубчатый (мало) (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
400		1	1.5–2	Ni(OH) ₂ /Mg(OH) ₂ , пластинчатый (значительно больше) и трубчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
400		2	1–2	Ni(OH) ₂ /Mg(OH) ₂ , пластинчатый и трубчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
400		4	1–1.5	Трубчатый (значительно больше) и пластинчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , Ni(OH) ₂ (следы)
400		8–12	1–1.5	Трубчатый и пластинчатый (следы) (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
400		15–24	1–1.5	Трубчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
450		12–24	1–1.5	Трубчатый (Ni, Mg) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ , (Ni, Mg)-оливин
500		4–12	1–1.5	(Ni, Mg)-оливин, NiO (следы)

Таблица 3. Химический состав нанотрубок

Состав	Содержание оксидов в соединении, мас. %					Химическая формула полученного соединения
	SiO ₂	MgO	NiO	H ₂ O	Сумма	
Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	31.43	–	58.71	9.75	99.89	Ni _{2.98} Si _{1.99} O ₅ (OH) _{4.10}
(Ni ₂ Mg)Si ₂ O ₅ (OH) ₄	34.40	12.63	42.30	10.40	99.73	Ni _{1.99} Mg _{1.09} Si _{1.98} O ₅ (OH) ₄
(NiMg ₂)Si ₂ O ₅ (OH) ₄	37.09	27.01	24.12	11.52	99.74	Ni _{1.01} Mg _{2.19} Si _{1.90} O ₅ (OH) ₄
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	43.03	42.42	–	14.30	99.75	Mg _{2.94} Si _{1.99} O ₅ (OH) _{4.14}

Таблица 4. Характеристики синтезированных нанотрубок

Состав	Длина трубок, мкм	Диаметр трубок, нм		Оптические константы			Температура разложения, °C
		наружный	внутренний	N _g	N _p	N _g – N _p	
Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	до 10	10–15	2–3	1.630	1.624	0.006	720
(Ni ₂ Mg)Si ₂ O ₅ (OH) ₄	15–20	20–30	4–5	1.600	1.594	0.006	700
(NiMg ₂)Si ₂ O ₅ (OH) ₄	20–25	20–30	4–5	1.570	1.565	0.005	685
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	20–30	20–30	4–5	1.547	1.542	0.005	680

В ИК-спектрах твердых растворов Mg_{3-x}Ni_xSi₂O₅(OH)₄ с изменением соотношения ионов магния и никеля наблюдается некоторый сдвиг полос, изменение их ширины и соотношения интенсивностей (рис. 4).

Триплет с максимумами при 975, 1020, 1075 см⁻¹ (валентные колебания Si–O-связей) характерен для всех исследуемых образцов, но интенсивность полос заметно возрастает при увеличении содержания никеля. В то же время наблюдающаяся в спектре Mg₃Si₂O₅(OH)₄ полоса при 430 см⁻¹, относящаяся к деформационным колебаниям кремнекислородного слоя, существенно изменяется по мере замещения магния никелем, становясь четко выраженным дублетом с максимумами 420 и 450 см⁻¹ уже в спектре (MgNi₂)Si₂O₅(OH)₄ и, соответственно, Ni₃Si₂O₅(OH)₄. Замещение магния на никель, особенно заметно сказывается на конфигурации полос спектра в области деформационных колебаний Si–O–M.

В ИК-спектре Mg₃Si₂O₅(OH)₄ наблюдается широкая полоса в области 500–750 см⁻¹, представляющая собой наложение нескольких максимумов (предположительно, четырех). При частичном или полном замещении магния на никель в рассматриваемых нанотрубках наблюдается более четкое расщепление данной полосы, которое, по-видимому, связано с изменением соотношения интенсивностей указанных четырех максимумов и некоторым смещением их друг относительно друга.

В области валентных колебаний OH групп в спектрах Mg₃Si₂O₅(OH)₄ и (Mg₂Ni)Si₂O₅(OH)₄ прослеживается довольно узкая полоса, состоящая из двух максимумов – 3670 см⁻¹ и 3630 см⁻¹. Увеличение

содержания никеля в нанотрубках приводит к изменению соотношения интенсивностей указанных полос. Деформационное колебание δ(H₂O) в спектре изученных гидросиликатов при 1630–1640 см⁻¹ имеет малую интенсивность, особенно у Ni-содержащих фаз.

Интересные результаты получены и при сравнении ИК-спектров Ni₃Si₂O₅(OH)₄ с нанотрубчатым и пластинчатым строением. Последний образуется при гидротермальной обработке (350–400°C, 1 сут) исходных компонентов в дистиллированной воде, а также в растворах NaOH начиная с 250°C и является предшественником нанотрубчатого Ni-гид-

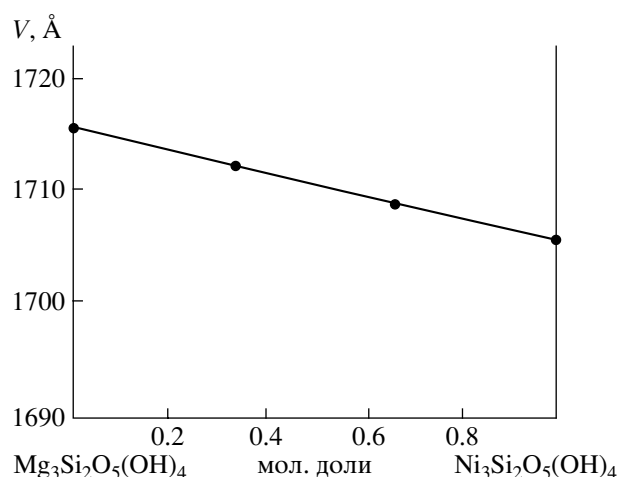


Рис. 3. Зависимость объемов элементарной ячейки нанотрубчатых гидросиликатов ряда Mg₃Si₂O₅(OH)₄ – Ni₃Si₂O₅(OH)₄ от состава.

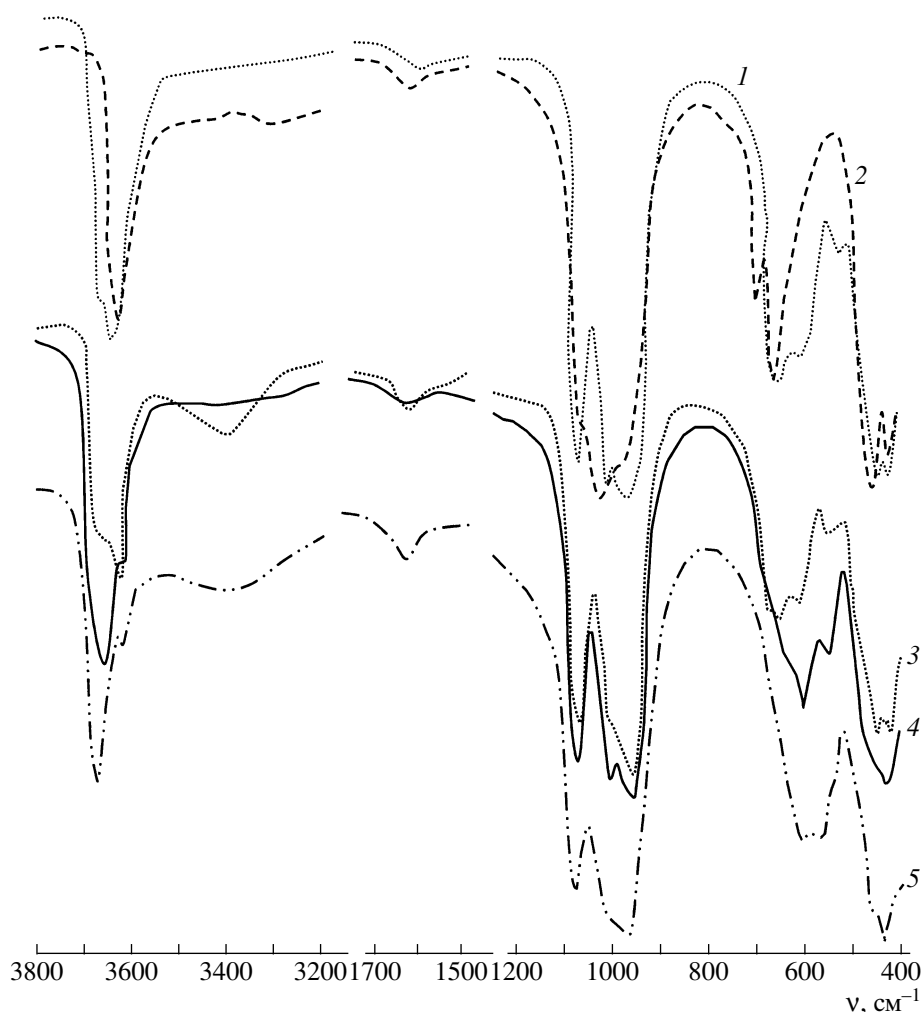


Рис. 4. ИК-спектры синтезированных гидросиликатов: нанотрубчатого $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (1), пластинчатого $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (2), нанотрубчатых: $\text{Ni}_2\text{MgSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (3), $\text{NiMg}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (4), $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (5).

росиликата. ИК-спектры этих структурных форм, несмотря на их одинаковый химический состав, заметно различаются (рис. 4). Различия проявляются в области $970\text{--}1075\text{ см}^{-1}$, в которой происходит перераспределение интенсивностей у триплетной полосы. У нанотрубчатого образца более четко выраженным становится дублет в области $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, соответствующий колебаниям Si–O–связей. Однако наибольшие различия в спектрах нанотрубчатого и пластинчатого $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ наблюдаются в области $500\text{--}750\text{ см}^{-1}$, соответствующей деформационным колебаниям связей Si–O–Ni. ИК-спектр пластинчатого $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в этой области представлен дублетом с максимумами, сдвинутыми относительно ИК-спектра нанотрубчатого $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в более высокочастотную область, причем для нанотрубок в этой области ИК-спектра характерно наличие четырех наложенных друг на друга максимумов. Следует отметить значительные различия в ИК-спектрах пла-

стинчатого и трубчатого $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в области $3500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, заключающиеся как в некотором сдвиге максимумов, так и вырождении дублетной полосы, характерной для нанотрубок, в синглетную. Выявленные различия в форме и положении полос ИК-спектров $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ разного строения могут служить их диагностическими признаками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В гидротермальных условиях синтезированы нанотрубчатые гидросиликаты ряда $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{--Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, имеющие структуру хризотила. Обнаружено, что замещение магния никелем в синтезированных соединениях приводит к уменьшению размеров нанотрубок и повышению их термостабильности.

Установлены оптимальные условия образования нанотрубок (наночилиндров, наномуфт) гид-

росиликатов $(\text{Mg}, \text{Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, с частичной и полной заменой магния никелем.

Показано, что при замещении магния никелем для образования нанотрубок соответствующего состава требуются повышение температуры, увеличение продолжительности гидротермальной обработки и концентрации NaOH в реакционной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32293).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* Helical Microtubes of Graphitic Carbon // *Nature*. 1991. V. 345. № 1. P. 56–58.
2. *Раков Э.Г.* Нанотрубки неорганических веществ // *Ж. неорг. химии*. 1999. Т. 44. № 11. С. 1827–1840.
3. *Покропивный В.В.* Неуглеродные нанотрубки (обзор). III. Свойства и применения // *Порошковая металлургия*. 2002. № 3 / 4. С. 13–27.
4. *Roy D.M., Roy R.* An Experimental Study of the Formation and Properties of Synthetic Serpentine and Related Layer Silicate Minerals // *Am. Mineral*. 1954. V. 39. № 11–12. P. 957–975.
5. *Yang J.* The Growth of Synthetic Chrysotile Fiber // *Am. Mineral*. 1961. V. 46. № 5–6. P. 748–752.
6. *Yada K., Gishi K.* Growth and microstructure of synthetic chrysotile // *Am. Mineral*. 1997. V. 62. № 11–12. P. 958–965.
7. *Зубакова Л.Е., Везенцев А.И.* Структурно-морфологические характеристики синтетического хризотил-асбеста // *Изв. вузов. Строительство*. 1995. N 2. С. 75–79.
8. *Тимашев В.В., Блудов Б.Ф., Везенцев А.И., Смоликов А.А.* Синтез магниево-никелевых структурных аналогов хризотила // *Химия и технология строительных материалов*. М., 1982. С. 38–42.
9. *Васильева Л.А., Пылев Л.Н., Смоликов А.А.* Канцерогенная активность синтетических хризотил-асбестов с различными размерами волокон и химическим составом // *Эксп. онкология*. 1989. Т. 11. № 4. С. 26–29.
10. *Везенцев А.И., Зубакова Л.Е.* Применение в строительных материалах модифицированного хризотил-асбеста // *Строительные материалы*. 1994. № 6. С. 7–8.
11. *Пылев Л.Н., Васильева Л.А., Везенцев А.И.* О возможности снижения биологической активности хризотил-асбеста // *Эксп. онкология*. 1996. № 9. С. 225–228.
12. *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В.* Гидротермальный синтез неорганических нанотрубок // *Сб. науч. тр. "Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем"*. С-Пб.: РИО СПбГТИ(ТУ), 2002. С. 54–59.
13. *Корыткова Э.Н., Ченик Л.Ф., Мащенко Т.С. и др.* Влияние предыстории исходных веществ и условий гидротермального синтеза на кристаллизацию ультрадисперсного кремнезема // *Неорганические материалы*. 2002. Т. 38. № 3. С. 293–302.
14. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // *Acta Crystallogr. Sect. B*. 1969. V. 25. № 5. P. 925–946.